

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-029332

(43)Date of publication of application : 24.03.1981

---

(51)Int.Cl.

H01L 21/306

---

(21)Application number : 54-105315

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 17.08.1979

(72)Inventor : KIKUCHI KAZUYA

---

### (54) ETCHING OF SILICON NITRIDE FILM

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To selectively etch a plasma Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film and to eliminate air bubbles at the time of etching it, by employing an etchant comprising a mixture of hydrofluoric acid and acetic acid.

CONSTITUTION: A plasma Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film is etched using an etchant comprising a mixture of hydrofluoric acid and acetic acid. When such a mixture solution is used, the etching rate of the plasma Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film is considerably faster than that of other materials to be etched to selectively etch the film and to eliminate air bubbles at the time of etching it. In order to increase the selecting ratio of the film with respect to the polysilicon film or Si substrate, the ratio of acetic acid to hydrofluoric acid may be decreased. In order to increase the selecting ratio of the film to the Al film or SiO<sub>2</sub> film, the ratio of acetic acid to hydrofluoric acid may be increased.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—29332

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/306

識別記号

庁内整理番号  
7131—5F

⑬ 公開 昭和56年(1981)3月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 窒化珪素膜のエッチング方法

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑯ 特 願 昭54—105315

⑰ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑱ 出 願 昭54(1979)8月17日

門真市大字門真1006番地

⑲ 発 明 者 菊池和也

⑳ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

窒化珪素膜のエッチング方法

2. 特許請求の範囲

プラズマ堆積法で堆積した窒化珪素膜を弗化水素酸と酢酸からなるエッチング液を用いてエッチングすることを特徴とする窒化珪素膜のエッチング方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は半導体基板にプラズマ堆積法によって堆積した窒化珪素膜(以下、プラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜と称す)のエッチング方法に関するものである。

プラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜は、低温(例えば300℃程度)で堆積することができ、段差部におけるステップカバレージもよく、しかも、アルカリ汚染に対する安定性、表面の化学的安定性が良いため、表面保護膜あるいは絶縁膜として用いられている。

従来、プラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜をエッチングする場合、 $\text{CF}_4$  ガスプラズマ法が用いられている。しかし、第1図(a)に示すように、ゲート酸化膜2、PolySi

ゲート電極3、ソース拡散層4、ドレイン拡散層5が形成されたシリコン基板1上に堆積したプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜6に各電極のコンタクトホール7、8、9を形成するとき、 $\text{CF}_4$  ガスプラズマ法を用いてプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜6をエッチングする場合、プラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜6だけを確実にエッチングすることは困難である。なぜならば、 $\text{CF}_4$  ガスプラズマ法のシリコン基板1やPolySiゲート電極3に対するエッチング速度は、プラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜のエッチング速度よりも速く、第1図(a)のような構造においてプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜6に完全なコンタクトホール7、8、9を形成しようとする、PolySiゲート電極3、ソース拡散層4、ドレイン拡散層5の一部10、11、12が凹部状にエッチングされてしまう。

また、プラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜は、弗化水素酸(HF)と弗化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{F}$ )の混合液によってエッチングすることができる。しかし、弗化水素酸と弗化アンモニウムの混合液によってプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜をエッチングする場合、第1図(b)に示すように、

3 ページ

プラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜 6 と混合液との反応時に気泡 13 が発生し、気泡 13 がエッチング箇所付近に付着し反応を妨げる結果、エッチングされない箇所 14、15 が発生するため、機械的振動を加えて気泡を除去する必要がある。しかし、機械的振動を加えても完全に気泡を除去することはできず、所望の微細寸法のパターンを形成することは困難である。

本発明の目的は、プラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を速やかに高精度でエッチングするのに適したエッチング液を用いたエッチング方法を提供することである。

すなわち、本発明はプラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を選択的にエッチングでき、しかも、気泡の発生がなく、高精度にエッチングできるエッチング液を用いる方法を提供するものである。

本発明は、弗化水素酸(HF)と酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )の混合液からなるエッチング液を用いることを特徴とするプラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のエッチング方法である。このエッチング液は、選択性があり、また、エッチング時の気泡の発生がないため、均一なエ

ッチング作用を示し、高精度でしかも微細な寸法のエッチングに有利であることが判明した。

以下、本発明を実施例を用いて説明する。

第1表は、本発明のエッチング液の一実施例を用いた場合の各被エッチング材料のエッチング速度を示す。上記実施例のエッチングは、下記の条件で行なった。

エッチング液組成  
(HF :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : 1 : 10)  $\left\{ \begin{array}{l} 46\% \text{ HF}(\text{H}_2\text{O}) 900\text{cc} \\ \text{CH}_3\text{COOH} 900\text{cc} \end{array} \right.$

エッチング温度 22℃

被エッチング材料	エッチング速度	プラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の選択比
プラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜	950人/分	—
Al 膜	162人/分	5.9倍
$\text{SiO}_2$ 膜	91人/分	10.4倍
Poly Si 膜	13人/分	73.0倍
シリコン基板	4人/分	237.5倍

第 1 表

5 ページ

第2表は、本発明のエッチング液の他の実施例を用いた場合の各被エッチング材料のエッチング速度を示す。上記実施例のエッチングは、下記の条件で行なった。

エッチング液組成  
(HF :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : 1 : 5)  $\left\{ \begin{array}{l} 46\% \text{ HF}(\text{H}_2\text{O}) 1800\text{cc} \\ \text{CH}_3\text{COOH} 900\text{cc} \end{array} \right.$

エッチング温度 22℃

被エッチング材料	エッチング速度	プラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の選択比
プラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜	1900人/分	—
Al 膜	450人/分	4.2倍
$\text{SiO}_2$ 膜	313人/分	6.0倍
Poly Si 膜	16人/分	118.7倍
シリコン基板	6人/分	380.0倍

第 2 表

6 ページ

第1表及び第2表においてプラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の選択比は、下記の方法で求めた。

プラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の選択比 =  $\frac{\text{プラズマ}\text{Si}_3\text{N}_4\text{膜のエッチング速度}}{\text{各被エッチング材料のエッチング速度}}$

第1表及び第2表からわかるように、プラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のエッチング速度が他の被エッチング材料のエッチング速度よりかなり速いため、選択的にプラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のエッチングができ、しかも、エッチング時に気泡の発生は見られなかった。また、Poly Si 膜あるいはシリコン基板に対するプラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の選択比を大きくするためには、弗化水素酸に対する酢酸の割合を小さくすれば良く、Al 膜あるいは $\text{SiO}_2$ 膜に対するプラズマ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の選択比を大きくするためには、弗化水素酸に対する酢酸の割合を大きくすれば良い。なお、第1表及び第2表においてAl 膜のエッチング速度が早い、実際にエッチングされるのは、エッチング開始2〜3分程度までで、それ以上エッチング時間を長くしてもほとんどエッチングされない。なお、本実施例では、46% HF( $\text{H}_2\text{O}$ )と

$\text{CH}_3\text{COOH}$  の混合液で行なったが、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を加えてエッチング速度を調整しても良い。

第2図(a)は、従来の弗化水素酸と弗化アンモニウム (1 : 10) の混合液で一部エッチングしたプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の100倍の表面顕微鏡写真を示し、第2図 a' は、第2図 a の A-A' 線断面図を示す。第2図 a, a' において、シリコン基板20、プラズマ堆積法により0.5  $\mu\text{m}$  程度堆積したプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜21、弗化水素酸と弗化アンモニウムの混合液で0.25  $\mu\text{m}$  程度エッチングしたプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜22、エッチング時に発生した気泡によってエッチングされなかったプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜22' を示す。

第2図(b)は、本発明の一実施例である弗化水素酸と酢酸 (1 : 10) の混合液で一部エッチングしたプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の100倍の表面顕微鏡写真を示し、第2図(b)' の B-B' 線断面図を示す。

第2図 b, b' において、シリコン基板20、プラズマ堆積法により0.5  $\mu\text{m}$  程度堆積したプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜21、弗化水素酸と酢酸の混合液で

0.25  $\mu\text{m}$  程度エッチングしたプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜22を示す。第2図からわかるように、本発明のエッチング液を用いれば、気泡の発生がなく、確実にエッチングすることができる。

以上、本発明のエッチング液を用いることによって、プラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜を選択的にエッチングでき、しかも、エッチング時の気泡の発生がないため、所望の微細なプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜パターンを形成することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

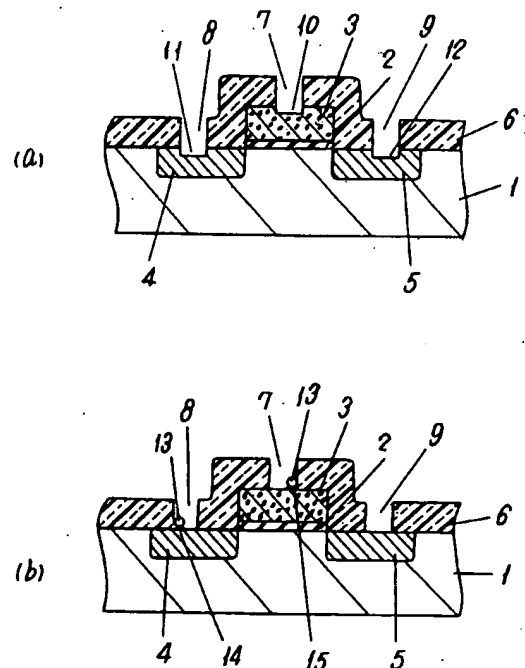
第1図(a)は従来の  $\text{CF}_4$  ガスプラズマ法を用いてプラズマ窒化膜をエッチングした場合の断面図、第1図(b)は従来の弗化水素酸と弗化アンモニウムの混合液を用いてプラズマ窒化膜をエッチングした場合の断面図、第2図(a)は従来の弗化水素酸と弗化アンモニウムの混合液で一部エッチングしたプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の表面顕微鏡写真、第2図(a)' は第2図(a)の A-A' 線断面図、第2図(b)は本発明の一実施例である弗化水素酸と酢酸の混合液で一部エッチングしたプラズマ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の表面顕微鏡

鏡写真、第2図(b)' は同(b) の B-B' 線断面図である。

20……シリコン基板、21, 22…… $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図

